

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C22C 30/00, 19/00</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/07252</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01465  (22) Internationales Anmeldedatum: 6. August 1996 (06.08.96)		(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, JP, KR, RU, SG, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 195 30 125.0 16. August 1995 (16.08.95) DE 196 15 012.4 16. April 1996 (16.04.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): CZECH, Norbert [DE/DE]; Birkenallee 35, D-46286 Dorsten (DE).		
(54) Title: PRODUCT USED TO GUIDE A HOT OXIDIZING GAS  (54) Bezeichnung: ERZEUGNIS ZUR FÜHRUNG EINES HEISSEN, OXIDIERENDEN GASES  (57) Abstract		The invention pertains to a product that is used to guide a hot oxidizing gas, in particular a flue gas in a gas turbine, with a surface acted upon by the gas. This surface is formed by an alloy which has 10 to 40 wt.% chrome, 1 to 20 wt.% gallium and optionally other specific elements in a base comprising at least one element from the group of iron, cobalt and nickel. In the alloy the gallium replaces aluminum and/or silicon. The alloy is deposited especially as a protective layer on a superalloy substrate and optionally coated with a gas-permeable ceramic layer.
(57) Zusammenfassung		Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases, insbesondere eines Rauchgases in einer Gasturbine, mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche. Diese ist gebildet von einer Legierung, welche an Gewichtsanteilen 10 % bis 40 % Chrom, 1 % bis 20 % Gallium, wahlweise weitere bestimmte Elemente in einer Grundlage umfassend zumindest ein Element aus der Gruppe enthaltend Eisen, Kobalt und Nickel aufweist. In der Legierung substituiert das Gallium Aluminium und/oder Silizium. Die Legierung ist insbesondere als Schutzschicht auf einem metallischen Substrat, insbesondere auf einem Substrat aus einer Superlegierung, aufgetragen, und ggf. bedeckt von einer gasdurchlässigen keramischen Schicht.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

1.

**Beschreibung****Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche, welche von einer Legierung gebildet ist, die folgende wesentliche Gewichtsanteile aufweist: Chrom 10 % bis 40 %, wahlweise weitere Elemente, darunter Aluminium 0 %  
10 bis 20 %, Silizium 0 % bis 10 %, reaktive Elemente aus der Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, Grundlage zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel.
- 15 Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases, wobei das Gas Eigenschaften hat, die üblicherweise bei einem Rauchgas in einer Gasturbine vorliegen; die Erfindung bezieht sich in diesem Zusammenhang besonders auf ein Bauteil, welches in einer  
20 Gasturbine zur Führung eines Rauchgases dient. Dieses Bauteil kann eine Laufschaufel oder Leitschaufel, ein Hitzeschild oder ein anderes thermisch hochbelastetes Bauteil einer Gasturbine sein. Besonders in Betracht gezogen wird ein solches Bauteil, welches betrieblich ein Rauchgas mit einer  
25 mittleren Temperatur von mehr als 1000 °C, insbesondere zwischen 1200 °C und 1400 °C führt.

Die Legierung in dem Erzeugnis ist insbesondere eine Legierung der Art MCrAlY, wobei M für die Grundlage der Legierung steht und zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel bezeichnet, und wobei die Legierung weiterhin gekennzeichnet ist durch Gewichtsanteile von Chrom, Aluminium und Yttrium oder einem dem Yttrium äquivalenten Element, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Skandium sowie die Elemente der Seltenen Erden. Auch kann die Legierung des Typs MCrAlY Gewichtsanteile weiterer Elemente aufweisen; als Beispiel genannt sei Rhenium.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Erzeugnis mit einem Substrat aus einer Nickel-Basis- oder Kobalt-Basis-Superlegierung, beispielsweise eine Gasturbinenschaufel oder ein anderes thermisch und chemisch hoch belastetes Bauteil einer 5 Gasturbine, welches eine Schutzschicht aus einer Legierung des genannten Typs aufweist.

Substrate für thermisch und chemisch hoch belastete Erzeugnisse, wie sie insbesondere in Gasturbinen verbaut sind, werden vorzugsweise aus Superlegierungen auf Nickel- oder Kobaltbasis hergestellt, je nach verwendeter Superlegierung durch Gießen oder Schmieden. Beim Gießen eines derartigen Substrats kann unter Umständen zurückgegriffen werden auf eine Technik, die als "gerichtetes Erstarren" bekannt ist und 10 ein Substrat mit anisotropen und/oder räumlich geordnetem Gefüge, insbesondere einkristallinem Gefüge, liefert. Die allgemein in Frage kommenden Superlegierungen zeichnen sich generell aus durch hervorragende mechanische Eigenschaften bei den während des Betriebs der daraus hergestellten Erzeugnisse 15 auftretenden Temperaturen; ihre chemischen Eigenschaften sind mitunter jedoch derart, daß sie besondere Maßnahmen zum Schutz gegen Korrosion erfordern. Um diesen Schutz zu bieten, sind spezielle Schutzschichten für Superlegierungen entwickelt worden, insbesondere die Schutzschichten aus Legierungen 20 des Typs MCrAlY.

Typische Schutzschichten solcher Art sind bekannt aus der EP 0 412 397 A1. In dieser Schrift ist eine Schutzschicht mit großer Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit beschrieben, 25 die gekennzeichnet ist dadurch, daß sie einen Gewichtsanteil von Rhenium enthält. Die Schutzschicht weist im einzelnen Gewichtsanteile folgender Elemente auf: 1 % bis 20 % Rhenium, 22 % bis 50 % Chrom, 0 % bis 15 % Aluminium, wobei die Gewichtsanteile von Chrom und Aluminium zusammen mindestens 25 % und höchstens 53 % betragen, 0,3 % bis 2 % Yttrium oder eines dem Yttrium äquivalenten Elements sowie 0 % bis 3 % Silicium. Die Grundlage der die Schutzschicht bildenden Legie-

- rung besteht aus mindestens einem der Elemente Eisen, Nickel und Kobalt, daneben herstellungsbedingte Verunreinigungen in üblichen Gewichtsanteilen. Wahlweise kann die Schutzschicht zusätzlich Gewichtsanteile folgender Elemente enthalten: Hafnium bis zu 5 %, Wolfram bis zu 12 %, Mangan bis zu 10 %, Tantal bis zu 5 %, Titan bis zu 5 %, Niob bis zu 4 % und Zirkonium bis zu 2 %. Die Summe der Gewichtsanteile dieser Elemente soll maximal 15 % betragen.
- Weitere Zusammensetzungen für Schutzschichten aus Legierungen des Typs MCrAlY sind beschrieben in der EP 0 532 150 A1, wobei als Grundlage der Legierung jeweils Nickel verwendet wird. Neben den stets anwesenden Elementen Kobalt, Chrom und Aluminium kommen die Elemente Rhenium, Hafnium, Yttrium, Silizium, Zirkonium, Kohlenstoff und Bor als zusätzliche Elemente in Frage. In jedem Fall liegt der Gewichtsanteil von Aluminium in einer solchen Legierung zwischen 6 % und 12 %.
- In dem US-Patent 4,451,299 sind Schutzschichten des Typs MCrAlY oder MCrAlHf (Hf steht für Hafnium, das unter Umständen Yttrium ersetzen kann) beschrieben, die Gewichtsanteile von Aluminium zwischen 7 % und 20 % aufweisen. Nickel, Kobalt und Eisen oder Mischungen aus zumindest zweien dieser Elemente kommen als Grundlagen für die beschriebenen Legierungen in Betracht. Zusätzlich können Gewichtsanteile bis zu 10 % der Elemente Platin, Rhenium, Silizium, Tantal und Mangan vorhanden sein. Die aus den Legierungen hergestellten Schutzschichten sollen für einen Temperaturbereich zwischen 650 °C und 820 °C geeignet sein.
- In der EP 0 207 874 A2 ist eine Zusammensetzung für eine Legierung angegeben, die folgende Gewichtsanteile enthält 7,5 % bis 11 % Aluminium, 9 % bis 16 % Chrom, 2 % bis 8 % Tantal, 0 % bis 25 % Kobalt, und deren Grundlage im wesentlichen Nickel ist. Eine solche Schutzschicht soll, aufgetragen auf einem Substrat aus einer entsprechend ausgewählten Superlegierung, eine besonders hohe Diffusionsstabilität besitzen.

Die Diffusionsstabilität soll darin bestehen, daß sich zwischen dem Substrat und der darauf aufgetragenen Schutzschicht nur eine geringe Diffusionszone bildet, in der sich Elemente aus dem Substrat mit Elementen aus der Schutzschicht vermischen. Hierdurch wird erreicht, daß allenfalls ein unwesentlicher Anteil des Aluminiums aus der Schutzschicht in das Substrat hineindiffundiert, wodurch die Schutzschicht die Fähigkeit zur Bildung eines für die Oxidationsbeständigkeit wesentlichen Films von Aluminiumoxid auf ihrer Oberfläche verlieren könnte.

Die US-Patente 4,321,310 und 4,321,311 betreffen jeweils ein Erzeugnis in Form einer Gasturbinenkomponente, bestehend aus einem Substrat aus einer Superlegierung, einer darauf aufgebrachten metallischen Schutzschicht des Typs McrAlY und einer auf dieser angebrachten, stengelkristallinen keramischen Schicht, welche als sogenannte Wärmedämmsschicht fungiert. Durch diese Wärmedämmsschicht ist es möglich, die thermische Belastbarkeit des Erzeugnisses zu erhöhen, da die Wärmedämmsschicht eine hohe Temperaturdifferenz aufnimmt und so verhindert, daß die metallischen Teile des Erzeugnisses unzuträglich belastet werden. Die Wärmedämmsschicht wird an das Erzeugnis angebunden über einen dünnen Film aus Aluminiumoxid, welcher durch oberflächliche Oxidation der metallischen Schutzschicht gebildet wird. Diese oberflächliche Oxidation kann vor oder nach der Aufbringung der keramischen Schicht vorgenommen werden.

Das US-Patent 5,262,245 beschreibt einen Versuch, eine Superlegierung für ein Erzeugnis der in Rede stehenden Art so zu modifizieren, daß sie selbst fähig ist zur Ausbildung eines dünnen Aluminiumoxidfilms auf ihrer Oberfläche und somit die Verwendung einer metallischen Schutzschicht zur Verankerung einer keramischen Schicht, wie vorstehend beschrieben, überflüssig macht.

Das US-Patent 3,134,670 betrifft korrosionsgeschützte Legierungen, die hauptsächlich aus Eisen, Kobalt oder Nickel bestehen, und die gekennzeichnet sind durch eine Zulegierung von Gallium. Die Legierungen sollen benutzt werden zur Herstellung von Kronen, Füllungen und dergleichen in der Zahntechnik, sowie zur Herstellung von Haushaltsgegenständen wie Tafelbestecke. Durch die Zugabe von Gallium soll die Zerspanbarkeit und Polierfähigkeit einer Legierung verbessert werden, ohne ihre Härte und Zähigkeit zu verschlechtern. Auch soll die Zugabe von Gallium die Gießbarkeit der Legierung verbessern und zur Entstehung eines feinkörnigen Gefüges beitragen. Es gibt keinerlei Hinweis auf einen Einsatz einer beschriebenen Legierung im Rahmen einer ausgesprochenen Hochtemperaturanwendung.

15

Die Bildung eines schützenden Oxidfilms auf der Oberfläche der Schutzschicht ist für eine Legierung im Zusammenhang mit einem Erzeugnis des eingangs beschriebenen Typs eine wichtige Funktion. Da sich ein solcher Oxidfilm während des Betriebs stetig abnutzt, bedarf er einer ständigen Erneuerung. Diese Erneuerung erfolgt durch stetige Oxidation von Aluminium, welches aus der Schutzschicht an die Oberfläche diffundiert, dort mit Sauerstoff reagiert und somit Film ergänzt. Die maximale Lebensdauer einer Schutzschicht bemäßt sich dementsprechend an ihrem Aluminiumgehalt, da der Schutzschicht mit dem Verlust von Aluminium die Fähigkeit zur Bildung des schützenden Oxidfilms, und damit ihre Schutzwirkung, verlorengeht. Unter dem Aspekt der Langlebigkeit ist also ein hoher Gewichtsanteil von Aluminium in einer Legierung für eine Schutzschicht erwünscht.

Ein hoher Gewichtsanteil von Aluminium führt allerdings dazu, daß die Legierung versprödet. Das Aluminium wird nämlich nicht in elementarer Form in der Legierung gespeichert, sondern, zumindest zu einem wesentlichen Anteil, in Form intermetallischer Verbindungen, insbesondere intermetallischer Verbindungen aus Nickel und Aluminium oder Kobalt und Alumi-

nium. Dementsprechend muß der Gewichtsanteil von Aluminium in einer als Schutzschicht bestimmten Legierung auf ein gewisses Maß beschränkt bleiben. Dieses Maß wird von vielerlei Faktoren bestimmt, und Beimischungen von Elementen wie Rhenium 5 können den maximal möglichen Gewichtsanteil von Aluminium in einer Legierung erhöhen. Als allgemeiner Richtwert für eine obere Grenze kann ein Gewichtsanteil des Aluminiums in Höhe von 15 % angesehen werden. Ein solcher Gewichtsanteil erfordert bereits sehr sorgfältige Maßnahmen zur Abstimmung der 10 Gewichtsanteile der übrigen Elemente in der Schutzschicht, um ihre Sprödheit in vertretbaren Grenzen zu halten.

Ähnliche Probleme wie beim Aluminium gibt es auch bei dem Element Silizium, das als Bestandteil von Schutzschichten bekannt ist, und welches ebenfalls einen schützenden Oxidfilm 15 auf einer Legierung entwickeln kann. Auch hohe Zugaben von Silizium versprüden eine Legierung, so daß auch ein Gewichtsanteil des Siliziums eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf. Für Silizium werden Gewichtsanteile meistens kleiner 20 als 1% gehalten.

In Ansehung der geschilderten Problematik ist es die Aufgabe der Erfindung, eine Alternative zu den bisher bekannten und erprobten Erzeugnissen zur Führung heißer, oxidierender Gase anzugeben, wobei eine Legierung zum Einsatz kommen soll, die die durch Zugabe von Aluminium und/oder Silizium erzielbaren 25 Vorteile, insbesondere die Fähigkeit zur Ausbildung eines schützenden Oxidfilms, wahrt, jedoch die Gefahr der Versprödung, die für die bisher bekannten Zusammensetzungen stets 30 gegeben war, vermeidet.

Zur Lösung dieser Aufgabe angegeben wird erfindungsgemäß ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche, welche von 35 einer Legierung gebildet ist, die folgende Gewichtsanteile aufweist:

Chrom 10 % bis 40 %

Gallium 1 % bis 20 %

Aluminium 0 % bis 20 %

Silizium 0 % bis 10 %

5 ein reaktives Element aus der Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Elemente der Seltenen Erden

0 % bis 2 %

Hafnium 0 % bis 5 %

Mangan 0 % bis 10 %

10 Niob 0 % bis 4 %

Platin 0 % bis 10 %

Rhenium 0 % bis 20 %

Tantal 0 % bis 10 %

Titan 0 % bis 5 %

15 Wolfram 0 % bis 12 %

Zirkonium 0 % bis 2 %

Grundlage zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel.

20 Es versteht sich, daß in der Legierung mit der Anwesenheit üblicher, herstellungsbedingter Verunreinigungen in üblichen Anteilen zu rechnen ist. Als Beispiel für derartige Verunreinigungen seien ohne Anspruch auf Vollständigkeit genannt Phosphor und Schwefel.

25

Die erfindungsgemäße Zulegierung von Gallium zu einer Legierung kann eine gewünschte Oxidationsbeständigkeit sicherstellen, wobei das Gallium vollständig oder teilweise das bisher stets erforderliche Aluminium oder Silizium substituiert.

30 Hierdurch ergibt sich eine Legierung, die bei einem Gewichtsanteil von Aluminium von deutlich unter 15 % eine Oxidationsbeständigkeit haben kann, die der Oxidationsbeständigkeit einer bekannten Legierung mit einem Gewichtsanteil von Aluminium von mehr als 15 % entspricht, wobei die Duktilität (das  
35 Gegenteil von "Sprödheit") der Gallium enthaltenden Legierung jedoch deutlich besser ist.

Wie Aluminium und Silizium vermag Gallium einen schützenden Film aus fest haftendem Oxid auf einer Oberfläche der Legierung zu bilden, wenn diese Oberfläche Sauerstoff ausgesetzt wird, gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur. Vorteilhaft ist dabei die nahe chemische Verwandtschaft des Galliums zu Aluminium und Silizium. Gallium bildet ein sehr stabiles Oxid ( $Ga_2O_3$ ) mit einer Bildungsenthalpie von - 1815 kJ/Mol. Für Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) und Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ) liegt diese Bildungsenthalpie bei - 1675 bzw. - 860 kJ/Mol. Zudem ist der Schmelzpunkt des Galliumoxids mit 1725 °C sehr hoch und vergleichbar mit dem Schmelzpunkt des Aluminiumoxids bei 2045 °C und des Siliciumoxids bei 1713 °C.

Gallium bildet mit Nickel intermetallische Verbindungen, insbesondere eine intermetallische Verbindung NiGa, die in allen in Betracht kommenden Eigenschaften entsprechenden intermetallischen Verbindungen aus Nickel und Aluminium ähnelt; gegebenenfalls kann es auch zur Bildung intermetallischer Verbindungen aus Nickel, Gallium und Aluminium, beispielsweise NiGaAl, kommen. Für chemische Systeme, die Kobalt und Gallium sowie eventuell Aluminium enthalten, sind ähnliche Verhältnisse zu erwarten wegen der großen chemischen Ähnlichkeit von Kobalt und Nickel; auch für Systeme mit Eisen und Gallium sowie eventuell Aluminium ist mit vergleichbaren Verhältnissen zu rechnen. In jedem Fall kann das in reiner Form sehr flüchtige Gallium als intermetallische Verbindung in die Legierung eingelagert werden und so auch bei erhöhten Temperaturen zur Bildung eines stabilen OXIDS an der Oberfläche der Legierung zur Verfügung stehen.

30

Der Gewichtsanteil von Chrom in der erfindungsgemäßen Legierung liegt zwischen 10 % und 40 %.

Der Gewichtsanteil des Aluminiums in der Legierung, die die Oberfläche des erfindungsgemäßen Erzeugnisses bildet, beträgt vorzugsweise bis 10 %. Damit ist insbesondere sichergestellt,

daß es zu keiner unerwünschten Versprödung der Legierung durch das Aluminium kommen kann.

Aus einer analogen Überlegung heraus, wie soeben ausgeführt,  
5 ist der Gewichtsanteil des Siliziums in der Legierung des er-  
findungsgemäßen Erzeugnisses vorzugsweise begrenzt auf einen  
Wert bis 2 %.

Ebenfalls bevorzugt ist es, daß die Legierung des Erzeugnis-  
10 ses einen Gewichtsanteil eines reaktiven Elements aus der  
Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Metalle der Selte-  
nen Erden enthält. Die Wirkung solcher reaktiver Elemente ist  
aus der Praxis mit MCrAlY-Legierungen gut bekannt und wird in  
vergleichbarer Weise auch für die Legierung im vorliegenden  
15 Zusammenhang erwartet. Das reaktive Element ist vorzugsweise  
Yttrium, und sein Gewichtsanteil beträgt bis 2 %.

Ebenfalls bevorzugt ist es, daß die Grundlage Kobalt und/oder  
Nickel, jedoch kein Eisen enthält. Auch dies ist bekannt aus  
20 der einschlägigen Praxis mit den MCrAlY-Legierungen.

Weiterhin bevorzugt enthält die Legierung des Erzeugnisses  
einen Gewichtsanteil von Aluminium, so daß das Gallium neben  
dem Aluminium zur Wirkung kommt. Der Gewichtsanteil von Alu-  
25 minium beträgt vorzugsweise bis 10 %, da das Gallium die Wir-  
kung des Aluminiums zumindest teilweise unterstützt und er-  
gänzt. In diesem Sinne ist der Gewichtsanteil von Aluminium  
weiterhin bevorzugt größer als der Gewichtsanteil von Gal-  
lium, wobei außerdem bevorzugt die Summe der Gewichtsanteile  
30 von Aluminium bzw. Gallium bis 20 % beträgt.

Generell ist es bevorzugt, daß der Gewichtsanteil von Gallium  
in der Legierung bis 15 % beträgt.

35 Außerdem bevorzugt ist eine Weiterbildung des Erzeugnisses,  
bei der die Legierung einen Gewichtsanteil von Rhenium auf-

weist. Der Gewichtsanteil von Rhenium beträgt dabei insbesondere bis zu 20 %, vorzugsweise bis zu 15 %.

5 Eine andere Weiterbildung des Erzeugnisses zeichnet sich durch aus, daß es eine Oberfläche hat, die von einem zumindest teilweise aus Galliumoxid bestehenden Film bedeckt ist.

10 Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des Erzeugnisses zeichnet sich aus durch eine Legierung mit einer Grundlage von Nickel und Gewichtsanteile folgender Elemente: Kobalt 5 % bis 20 %, Chrom 20 % bis 30 %, Aluminium 5 % bis 12 %, Gallium 3 % bis 8 %, Yttrium 0,2 % bis 1 % sowie Rhenium 0 % bis 5 %. Die Anwesenheit herstellungsbedingter Verunreinigungen in üblichen Gewichtsanteilen ist selbstverständlich in Be-15 tracht zu ziehen, auch kommen Gewichtsanteile weiterer Ele-mente und Zusätze in Frage.

20 Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung für die soeben beschriebene Legierung zeichnet sich aus durch folgende Ge- wichtsanteile: Kobalt 8 % bis 16 %, Chrom 21 % bis 27 %, Alu- minium 6 % bis 10 %, Gallium 4 % bis 6 %, Yttrium 0,4 % bis 0,8 % sowie Rhenium 2 % bis 4 %.

25 Jedwede der beschriebenen Legierungen kann zusätzlich weitere Elemente aufweisen, insbesondere: Hafnium 0 % bis 5 %, Wolfram 0 % bis 12 %, Mangan 0 % bis 10 %, Tantal 0 % bis 5 %, Titan 0 % bis 5 %, Niob 0 % bis 4 % sowie Zirkonium 0 % bis 2 %.

30 Die Legierung in dem Erzeugnis ist bevorzugtermaßen eine Schutzschicht auf einem metallischen Substrat, insbesondere auf einem Substrat aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierung. Das Substrat ist dabei insbesondere ein Bau- teil zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases, insbesondere 35 in einer Gasturbine.

- Auf der Schutzschicht des Erzeugnisses ist weiterhin vorzugsweise eine gasdurchlässige keramische Schicht aufgetragen, wobei diese keramische Schicht insbesondere ein stengelkristallines Gefüge hat. Eine solche keramische Schicht ist insbesondere als Wärmedämmsschicht für ein Erzeugnis in Form einer Komponente für eine Gasturbine vorgesehen, wobei das Erzeugnis während seines Betriebs einer Temperatur ausgesetzt ist, die 1000 °C wesentlich überschreitet und je nach Anwendung bis knapp an den Schmelzpunkt des Substrates heranreichen kann. Die keramische Schicht besteht vorzugsweise aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid, d.h. aus einem Werkstoff, welcher außer Zirkonoxid als Hauptbestandteil ein anderes Oxid, beispielsweise Lanthanoxid, Cerioxid, Calciumoxid, Yttriumoxid oder Magnesiumoxid aufweist. Durch die Beimischung des anderen Oxiids wird die kristalline Struktur des Zirkonoxids stabilisiert und verhindert, daß es in dem Zirkonoxid unter thermischer Belastung zu einem Phasenübergang kommt, bei welchem sich die kristalline Struktur des Zirkonoxids wesentlich verändert. Außerdem vorzugsweise haftet die keramische Schicht auf einem auf der Oberfläche haftenden und Galliumoxid enthaltenden Film, welcher gebildet wird durch Oxidation der Legierung vor oder nach dem Auftragen der keramischen Schicht.
- Für das Substrat, auf dem die Legierung aufgetragen sein soll, wird eine Zusammensetzung mit einer Grundlage von Nickel und zusätzlichen Elementen in folgenden Gewichtsanteilen bevorzugt: 0,06 % bis 0,14 % Kohlenstoff, 10 % bis 20 % Chrom, 6 % bis 11 % Kobalt, 1 % bis 3 % Molybdän, 1 % bis 6 % Wolfram, 1 % bis 6 % Tantal, 0 % bis 2 % Niob, 1 % bis 6 % Aluminium, 1 % bis 6 % Titan, 0 % bis 0,3 % Bor und 0 % bis 0,2 % Zirkonium.

Es folgt eine Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels der Erfindung:

- Auf ein Substrat in Form einer thermisch, mechanisch und korrosiv hoch belasteten Komponente einer Gasturbine, insbesondere einer Turbinenschaufel für eine Gasturbine, welche betrieblich einem heißen Rauchgas mit einer Temperatur von
- 5 1300 °C oder mehr ausgesetzt ist, wird eine Legierung als Schutzschicht aufgetragen, wobei das Auftragen durch Vakuum-Plasmaspritzen mit üblichen Nachbehandlungen erfolgt. Die Legierung hat eine Grundlage von Nickel und weist darüber hinaus folgende Gewichtsanteile auf: 10 % Kobalt, 23 % Chrom,
- 10 8 % Aluminium, 5 % Gallium, 3 % Rhenium und 0,6 % Yttrium. Das Substrat besteht aus einer Nickelbasis-Superlegierung herkömmlichen Typs; solche Superlegierungen sind unter den Bezeichnungen IN 738 sowie PWA 1483 bekannt.
- 15 Neben dem Vakuum-Plasmaspritzen sind andere Möglichkeiten zum Aufbringen der Schutzschicht die verschiedenen und an sich bekannten Verfahren der physikalischen Dampfabscheidung (PVD) bzw. der chemischen Dampfabscheidung (CVD). Zum Aufbringen einer keramischen Schicht auf die Schutzschicht kommt
- 20 insbesondere ein PVD-Verfahren zum Einsatz.
- Es wird erwartet, daß sich die Schutzschicht während des Betriebs, wenn sie mit einem Rauchgas belastet wird, welches Sauerstoff enthält, mit einem Film überzieht, welcher zumindest teilweise aus Galliumoxid besteht. Es wird außerdem erwartet, daß die Schutzschicht bei deutlich erhöhter Lebensdauer eine gegenüber einer Schutzschicht, die kein Gallium, dafür aber einen entsprechend erhöhten Gewichtsanteil aus Aluminium aufweist, deutlich verbesserte Duktilität hat. Auf
- 25 diese Weise ist die Gallium enthaltende Schutzschicht deutlich weniger anfällig gegenüber Rißbildung, was einen zusätzlichen sehr positiven Effekt auf ihre Lebensdauer hat.

Durch den Zusatz von Gallium wird eine gegenüber den Legierungen des Standes der Technik deutlich erhöhte Lebensdauer für die Legierung erwartet. Ist die thermische Belastung des Erzeugnisses während seines Betriebes sehr hoch, kann die von

der Legierung gebildete Oberfläche mit einer keramischen Schicht, vorzugsweise einer keramischen Schicht mit stengelkristallinem Gefüge und bestehend aus teilstabilisiertem Zirkonoxid, überzogen werden. Die Schicht wird dabei insbesondere angebunden an einen Galliumoxid enthaltenden, durch Oxidation der Legierung gebildeten Film, welcher auf der Oberfläche haftet.

## Patentansprüche

1. Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche, welche von 5 einer Legierung gebildet ist, die folgende Gewichtsanteile aufweist:

Chrom 10 % bis 40 %

Gallium 1 % bis 20 %

Aluminium 0 % bis 20 %

10 Silizium 0 % bis 10 %

ein reaktives Element aus der Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Elemente der Seltenen Erden

0 % bis 2 %

Hafnium 0 % bis 5 %

15 Mangan 0 % bis 10 %

Niob 0 % bis 4 %

Platin 0 % bis 10 %

Rhenium 0 % bis 20 %

Tantal 0 % bis 10 %

20 Titan 0 % bis 5 %

Wolfram 0 % bis 12 %

Zirkonium 0 % bis 2 %

Grundlage zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel.

25

2. Erzeugnis nach Anspruch 1, bei dem der Gewichtsanteil des Aluminiums bis 10 % beträgt.

3. Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gewichtsanteil 30 des Siliziums bis 2 % beträgt.

4. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem das reaktive Element Yttrium ist und sein Gewichtsanteil bis 2% beträgt.

35

5. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Legierung als Grundlage nur Kobalt und/oder Nickel enthält.

6. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Legierung Aluminium enthält.

7. Erzeugnis nach Anspruch 6, bei dem der Gewichtsanteil des  
5 Aluminiums größer ist als der Gewichtsanteil des Galliums.

8. Erzeugnis nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die Summe der Gewichtsanteile von Aluminium bzw. Gallium bis 20 % beträgt.

10 9. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem der Gewichtsanteil des Galliums bis bis 15 % beträgt.

10. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem der Gewichtsanteil des Rheniums bis zu 15 % beträgt.

15

11. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Oberfläche von einem zumindest teilweise aus Galliumoxid bestehenden Film bedeckt ist.

20 12. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Grundlage der Legierung Nickel ist und die Legierung folgende Gewichtsanteile aufweist:

Kobalt 5 % bis 20 %

Chrom 20 % bis 30 %

25 Aluminium 5 % bis 12 %

Gallium 3 % bis 8 %

Yttrium 0,2 % bis 1 %

Rhenium 0 % bis 5 %.

30 13. Erzeugnis nach Anspruch 12, bei dem die Legierung folgende Gewichtsanteile aufweist:

Kobalt 8 % bis 16 %

Chrom 21 % bis 27 %

Aluminium 6 % bis 10 %

35 Gallium 4 % bis 6 %

Rhenium 2 % bis 4 %.

Yttrium 0,4 % bis 0,8 %.

14. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Legierung als Schutzschicht auf einem metallischen Substrat, insbesondere auf einem Substrat aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierung, aufgetragen ist.

5

15. Erzeugnis nach Anspruch 14, bei dem eine gasdurchlässige keramische Schicht, die insbesondere ein stengelkristallines Gefüge hat, auf die Oberfläche aufgetragen ist.

10 16. Erzeugnis nach Anspruch 15, bei dem die keramische Schicht aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid besteht.

15 17. Erzeugnis nach Anspruch 15 oder 16, bei dem die keramische Schicht auf einem Galliumoxid enthaltenden, auf der Oberfläche haftenden Film haftet.

18. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 14 bis 17, bei dem das Substrat eine Grundlage von Nickel hat und folgende Gewichtsanteile aufweist:

20      0,06 % bis 0,14 % Kohlenstoff  
          10 % bis    20 % Chrom  
          6 % bis    11 % Kobalt  
          1 % bis    3 % Molybdän  
          1 % bis    6 % Wolfram  
25      1 % bis    6 % Tantal  
          0 % bis    2 % Niob  
          1 % bis    6 % Aluminium  
          1 % bis    6 % Titan  
          0 % bis 0,3 % Bor  
30      0 % bis 0,2 % Zirkonium.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 96/01465

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**IPC 6 C22C30/00 C22C19/00**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**IPC 6 C22C**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 898 081 (KUKHAR VASILY VALENTINOVICH) 5. AUGUST 1975 (05.08.75) see claims 1,4; Table	1-6,9,10
A	US,A,5 262 245 (ULION NICHOLAS E ET AL) 16. November 1993 (16.11.93) Cited in the application see claims	14-16
A	EP,A 0 532 150 (GEN ELECTRIC) 17.March 1993 (17.03.93) Cited in the application	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 1996 (13.11.96)

Date of mailing of the international search report

4 December 1996 (04.12.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/01465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3898081	05-08-75	NONE		
US-A-5262245	16-11-93	NONE		
EP-A-0532150	17-03-93	US-A-	5316866	31-05-94
		CA-A-	2076124	10-03-93
		JP-A-	5132751	28-05-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01465

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C22C30/00 C22C19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 898 081 (KUKHAR VASILY VALENTINOVICH) 5.August 1975 siehe Ansprüche 1,4; Tabelle ---	1-6,9,10
A	US,A,5 262 245 (ULION NICHOLAS E ET AL) 16.November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	14-16
A	EP,A,0 532 150 (GEN ELECTRIC) 17.März 1993 in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  13.November 1996	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts  04.12.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Ashley, G

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 96/01465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3898081	05-08-75	NEINE	
US-A-5262245	16-11-93	NEINE	
EP-A-0532150	17-03-93	US-A- 5316866 CA-A- 2076124 JP-A- 5132751	31-05-94 10-03-93 28-05-93